

⑤

Int. Cl.:

C 08 g - 39/00

R.W.

BÜNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTÄMT



⑥

Deutsche Kl.: 39 b5 - 39/00-
06

⑩

Offenlegungsschrift 1 544 878

⑪

Aktenzeichen: P 15 44 878.9 (F 43711)

⑫

Anmeldetag: 8. August 1964

⑬

Offenlegungstag: 13. Februar 1969

⑭

Ausstellungsriorität: —

⑯

Unionspriorität

⑰

Datum: —

⑱

Land: —

⑲

Aktenzeichen: —

⑳

Bezeichnung: Verfahren zur stufenweisen Härtung von ungesättigten Polyestern

㉑

Zusatz zu: —

㉒

Ausscheidung aus: —

㉓

Anmelder: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, 5090 Leverkusen

Vertreter: —

㉔

Als Erfinder benannt: Schnell, Dr. Hermann, 4150 Krefeld-Uerdingen;
Rudolph, Dr. Hans; Prater, Dr. Klaus; 4150 Krefeld

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 11. 4. 1968

Vgl. Ber. - L 25/73

ORIGINAL INSPECTED

FARBENFABRIKEN BAYER AG

LEVERKUSEN-Bayerwerk 7. Aug. 1964
Patent-Abteilung V/Ka

Verfahren zur stufenweisen Härtung von ungesättigten Polyestern

Es ist bekannt, flüssige, peroxidhaltige Formmassen aus Mischungen ungesättigter Polyester und daran polymerisierbarer monomerer Verbindungen zur Herstellung gefüllter Preßmassen zu verwenden. Bei vielen Anwendungszwecken stört jedoch die Klebrigkeits der erhaltenen Massen; es gelingt z. B. nicht, aus ihnen rieselfähige Preßmassen herzustellen. Äußerst nachteilig ist ferner, daß die peroxidhaltigen Formmassen im allgemeinen nur eine begrenzte Lagerfähigkeit besitzen und oft bereits nach wenigen Wochen aushärten.

Man hat auch schon peroxidhaltige monomerfreie ungesättigte Polyester als Bindemittel vorgeschlagen. Solche Polyester liefern zwar nach Zuschlag üblicher Füllstoffe Massen mit verminderter Klebrigkeits. Sie polymerisieren jedoch bei der herkömmlichen Heißverarbeitung nur zu minderwertigen Härtungsprodukten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus ungesättigten monomerfreien Polymeren mit einem Gehalt an Polymerisationskatalysatoren,

909807/1028

BAD ORIGINAL

Le A 8946

1544878

- - -

Le ▲ 8946

2

das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die ungesättigten Polyester, gegebenenfalls in Gegenwart herkömmlicher Füllstoffe, durch Erwärmen bis zur Gelstufe vorpolymerisiert, abkühlt und die erhaltenen Vorpolymerisate zu einem beliebig späteren Zeitpunkt durch Wiedererwärmen unter Formgebung aushärtet.

An dieser Verfahrensweise ist besonders bemerkenswert, daß die durch Erwärmen ausgelöste Vorpolymerisation sich ohne Schwierigkeiten zum gewünschten Zeitpunkt durch bloßes Abkühlen unterbrechen läßt und daß dabei Produkte entstehen, die nicht nur lagerfähig und – zumindest in Gegenwart der üblichen Füllstoffe – klebfrei sind, sondern die auch bei der abschließenden Heißverarbeitung unter herkömmlichen Bedingungen bei verminderter Schrumpf Formkörper mit vorzüglichen Eigenschaften liefern.

Unter ungesättigten Polyestern im Sinne der Erfindung sind die üblichen Polykondensationsprodukte zu verstehen, die aus esterartig verknüpften Resten mehrwertiger, insbesondere zweiwertiger Carbonsäuren und mehrwertiger, insbesondere zweiwertiger Alkohole, daneben gegebenenfalls auch aus Resten einwertiger Alkohole und/oder einwertiger Carbonsäuren bestehen, wobei die Reste mind stens teilweis über ungesättigte Gruppen verfügen müssen. Beispiel für Säuren sind u.a. Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citra-

909807 / 1028

BAD ORIGINAL

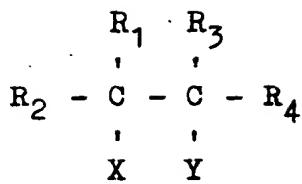
säure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Tetrachlorphthalsäure, Hexachlorendomethylentetrahydraphthsäure, Trimellitsäure, Benzoesäure, Leinölfettsäure und Ricinensäure. Beispiele für Alkohole sind u.a. Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propan-, Butan-, Hexandiole, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Butanol, Tetrahydrofurfurylalkohol, Allylalkohol und Butylglykol. Genannt seien ferner ungesättigte Polyester, die außer den Resten α,β -ungesättigter Dicarbonsäuren noch β,γ -ungesättigte Ätherreste enthalten, so z.B. die Reste von Glycerin- oder Trimethylolpropan-mono- oder/und -diallyläther oder von Pentaerythritmono-, di- oder/und -triallyläther.

Obwohl die Mitverwendung von Inhibitoren nicht erforderlich ist, soll der Zusatz bekannter Inhibitoren, z. B. von p-Benzo-chinon, 2,5-Di-tert.-butylchinon, Hydrochinon, tert.-Butylbrenzkatechin und 4-Äthylbrenzkatechin, ferner von Kupferverbindungen und Hydroxylaminderivaten, nicht ausgeschlossen sein.

Polymerisationskatalysatoren im Sinne der Erfindung sind die bekannten Peroxide, vorzugsweise die etwas stabileren Typen, wie z.B. tert.-Butylhydroperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid usw. Besonders vorteilhaft sind in manchen Fällen 1,2-substituierte Äthane der allgemeinen Formel

909807 / 1028

BAD ORIGINAL



in der R_1 und R_3 aromatische Reste, R_2 Wasserstoff oder einen aliphatischen oder aromatischen Rest, R_4 einen aliphatischen oder aromatischen Rest und X und Y eine gegebenenfalls blockierte Hydroxylgruppe und/oder eine gegebenenfalls substituierte NH_2 -Gruppe und/oder Halogen bedeuten. Die typischen Vertreter dieser Äthanderivate sind das Benzpinakon und seine Kernsubstitutionsprodukte; als weitere Angehörige dieser Stoffklasse seien genannt: Benzpinakonmono- und di-alkyläther, Benzpinakon-mono- und di-phenyläther, das cyclische Carbonat des Benzpinakons und Benzpinakon-dibensoat, ferner Acetophenonpinakon und sein cyclisches Sulfit, Xanthonpinakon und Fluor nonpinakon, außerdem 1,2-Di-(3-pyridyl)-1,2-diphenyläthan-1,2-diol, 1,2-Dichlortetraphenyläthan, Triphenylglykol und Triphenyläthanolamin. Die zuletzt genannten, nicht peroxidischen Katalysatoren sind für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet, da ihnen die bekannten Mängel der Peroxide, wie leichte Brennbarkeit, Explosionsfähigkeit und allergische Reizwirkung, nicht anhaften; außerdem erlaubt ihre größere Stabilität bei Raum- und mäßig erhöhter Temperatur die Herstellung von Massen mit besonders hoher Lagerstabilität.

909807 / 1028

BAD ORIGINAL

Die ungesättigten Polyester können weiterhin alle anderen, aus der Technik bekannten Zusätze enthalten, wie z.B. Magnesiumoxid, Kreide, Schiefermehl, Talkum, Schwerspat, Farbstoffe, Gewebe oder Fasern aus Glas, Kunststoff oder Textilprodukten, Verbindungen, die Schutz gegen Licht, Wärme oder Verbrennen gewähren usw. Zweckmäßigerweise setzt man diese Substanzen vor oder während des Vorpolymerisierens zu.

Die erfindungsgemäße Vorpolymerisation wird zweckmäßigerverweise in beheizbaren Rührwerken, Knetern, Schnecken oder Walzenapparaturen ausgeübt. Der Übergang in den Gelzustand äußert sich auch bei hochgefüllten Massen in einer charakteristischen, leicht erkennbaren Konsistenzänderung der Massen, so daß es keine Schwierigkeiten macht, das Erhitzen im richtigen Zeitpunkt abzubrechen.

Weitere Einzelheiten sind den nachfolgenden Beispielen zu entnehmen.

BAD ORIGINAL

909807 / 1028

-

Le A 8946

Beispiel 1:

Ein ungesättigter Polyester wird durch Kondensieren von 265 Gewichtsteilen Maleinsäureanhydrid, 44 Gewichtsteilen Phthal-säureanhydrid und 197 Gewichtsteilen Äthylenglykol bis zur Säurezahl 22 hergestellt.

800 Gewichtsteile dieses Produktes werden zusammen mit 800 Gewichtsteilen Dolomit, 32 Gewichtsteilen Zinkstearat, 16 Gewichtsteilen Magnesiumoxid und 16 Gewichtsteilen tert.-Butyl-perbenzoat in einem mit Dampf von 100°C beheizten Kneter unter Stickstoff behandelt. Nach etwa 30 Minuten langem Kneten tritt Gelieren ein, wobei sich die ursprünglich zähflüssige Mischung verfestigt und schließlich körnig zerfällt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Vorpolymerisat in einer Schlagkreuzmühle auf eine Korngröße von 3 - 4 mm Durchmesser zerkleinert.

280 Gewichtsteile der so erhaltenen rieselfähigen Masse werden in einem Normwerkzeug (DIN 53470, zur Herstellung von Normstäben) bei 145°C und 30 to-Druck 4 Minuten verpreßt. Die erhaltenen Normstäbe besitzen folgende Eigenschaften:

Martensgrad: 140°C

Biegefestigkeit: 630 kp/cm²

Schlagbiegefestigkeit: 6,3 cm . kp/cm²

Beispiel 2:

Ein ungesättigter Polyester wird durch Kondensieren von 241 Gewichtsteilen Maleinsäureanhydrid, 67 Gewichtsteilen

909807 / 1020

BAD ORIGINAL

Phthalsäureanhydrid und 191 Gewichtsteilen Äthylenglykol bis zur Säurezahl 30 hergestellt.

1000 Gewichtsteile dieses Ansatzes werden zusammen mit 1000 Gewichtsteilen Dolomit, 40 Gewichtsteilen Zinkstearat, 20 Gewichtsteilen Magnesiumoxid und 40 Gewichtsteilen B nz-pinakon unter den im Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen in einem Kneter behandelt. Die bis zum Gelieren geführte Vorpolymerisation liefert bei Raumtemperatur eine vorzüglich rieselfähige Masse, aus der in einem Normwerkzeug (DIN 53470, zur Herstellung von Normstäben) bei 165°C und 30-t-Druck in 4 Minuten Normstäbe mit folgenden Eigenschaften erhalten werden:

Martensgrad: 140°C

Biegefestigkeit: 450 kp/cm²

Schlagbiegefestigkeit: 3,5 cm . kp/cm²

Der nach 5-monatigem Lagern des Vorpolymerisats wiederholte Preßvorgang liefert ein gleichgünstiges Ergebnis.

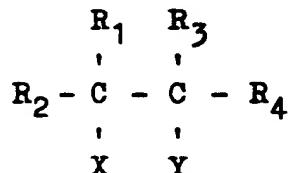
909807/1028

BAD ORIGINAL

Patentansprüche:

1.) Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus ungesättigten Polyester mit einem Gehalt an Polymerisationskatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyester, gegebenenfalls in Gegenwart herkömmlicher Füllstoffe, durch Erwärmen bis zur Gelstufe vorpolymerisiert, abkühlt und die erhaltenen Vorpolymerivate zu einem beliebig späteren Zeitpunkt durch Wiedererwärmen unter Formgebung aushärtet.

2.) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationskatalysatoren, 1,2-substituierte Äthane der allgemeinen Formel



verwendet werden, in der R_1 und R_3 aromatische Reste, R_2 Wasserstoff oder einen aliphatischen oder aromatischen Rest, R_4 einen aliphatischen oder aromatischen Rest und X und Y eine gegebenenfalls blockierte Hydroxylgruppe und/oder eine gegebenenfalls substituierte NH_2 -Gruppe und/oder Halogen bedeuten.

909807 / 1028

BAD ORIGINAL

